

jp11106392/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN  
ACCESSION NUMBER: 1999-106392 JAPIO  
TITLE: PRODUCTION OF RACEMIC ANSAMETALLOCENE COMPLEX  
INVENTOR: SUELING CARSTEN DR; HUETTENHOFER MARIO; BRINTZINGER  
HANS-HERBERT; SCHAPER FRANK  
PATENT ASSIGNEE(S): BASF AG  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
***JP 11106392***	A	19990420	Heisei	C07F017-00

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1998-204061 19980717  
ORIGINAL: JP10204061 Heisei  
PRIORITY APPLN. INFO.: DE 1997-19730880 19970718  
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1999  
INT. PATENT CLASSIF.:  
MAIN: C07F017-00  
SECONDARY: C08F004-642

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject complex useful as a catalyst for olefin polymerization or a component for a catalytic composition, containing no meso isomer, by reacting a specific new tin compound with a transition metal halide, etc.

SOLUTION: A new tin compound of formula I [R<SP>1</SP> to R<SP>8</SP> are each H; a 1-10C alkyl, a 6-15C aryl, a Si(R<SP>11</SP>)<SB>3</SB> (R<SP>11</SP> is a 1-10C alkyl, a 6-15C aryl, a 3-10C cycloalkyl, etc.), etc.; R<SP>9</SP> is a group of formula II (R<SP>12</SP> and R<SP>13</SP> are each H, a halogen; a 1-10C alkyl, a 6-10C aryl, etc.; M<SP>1</SP> is Si or Ge), etc.], [e.g. rac-4,4'- spirobis(8-sila-4-stanna-indacene), etc.], is reacted with a transition metal compound of the formula MX.. [M is titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium or tantalum; X is a halogen or OR<SP>10</SP> (R<SP>10</SP> is a 1-10C alkyl, a 6-15C aryl, etc.); (n) is an integer of 3-5] to give the objective racemic ansametallocene complex of formula III (X is a halogen, a 1-10C alkyl, a 6-15C aryl or OR<SP>10</SP>).

COPYRIGHT: (C) 1999, JPO

COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-106392

(43)公開日 平成11年(1999)4月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 7 F 17/00  
C 0 8 F 4/642

識別記号

F I  
C 0 7 F 17/00  
C 0 8 F 4/642

(21)出願番号 特願平10-204061  
(22)出願日 平成10年(1998)7月17日  
(31)優先権主張番号 19730880.5  
(32)優先日 1997年7月18日  
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全17頁)

(71)出願人 590001212  
ピーエースエフ アクチエンゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン カール-ボッシュストラーゼ  
38  
(72)発明者 カルステン、ズュリング  
ドイツ、67227、フランケンタール、アルブレヒト-デュラーリング、20ツェー  
(72)発明者 マリオ、ヒュッテンホーファー  
ドイツ、78464、コンスタンツ、ガーベルスペルガー、シュトラーゼ、13  
(74)代理人 弁理士 田代 烈治 (外1名)

最終頁に続く

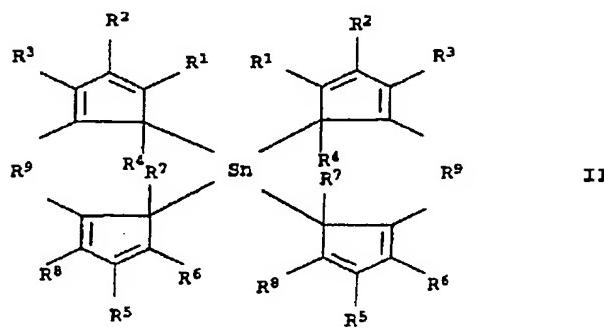
(54)【発明の名称】 ラセミ性アンサーメタロセン錯体の製造方法

(57)【要約】

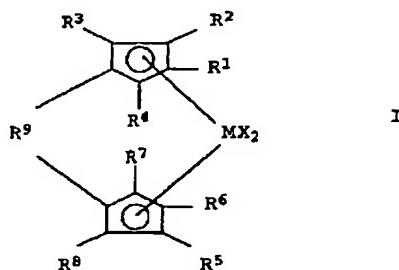
【課題】 実質的に (NMR測定精度メソ形異性体を含まない、ラセミ性アンサーメタロセン錯体の選択性的製造方法、および遷移金属ハロゲン化物に対して少量で反応させることができ、これにより上記錯体を製造し得る錫化合物を見出し、提供すること。

【解決手段】 式I I

【化1】



【化2】



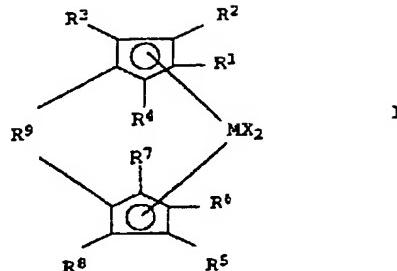
のラセミ性アンサーメタロセン錯体を製造する方法、および上記錫化合物I I。

の新規な錫化合物を、式MX<sub>n</sub>の遷移金属化合物と反応させることにより、式I

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 下式I

## 【化1】



で表わされ、かつ式中のMがチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルを意味し、

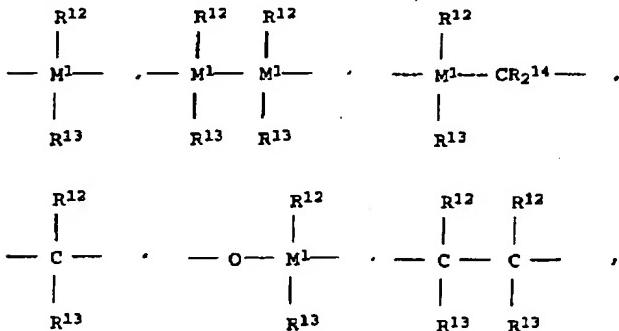
Xが弗素、塩素、臭素、沃素、水素、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>アリールまたは-O-R<sup>10</sup>を意味し、このR<sup>10</sup>がC<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>アリール、それぞれアルキル基部分に1から10個の、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有する、アルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリールであり、

式中のR<sup>1</sup>からR<sup>6</sup>が、水素、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキル、置換基としてC<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキルを持っていてもよい5から7員のシクロアルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>アリールもしくはアリールアルキル、(これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよい)またはS i (R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>を意味し、

このR<sup>11</sup>がC<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>アリールまたはC<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>シクロアルキルであり、

式中のR<sup>9</sup>が

## 【化2】



= BR<sup>12</sup>, = AlR<sup>12</sup>, -Ge-, -O-, -S-, = SO,  
= SO<sub>2</sub>, = NR<sup>12</sup>, = CO, = PR<sup>12</sup> 又は = P(O)R<sup>12</sup>

を意味し、

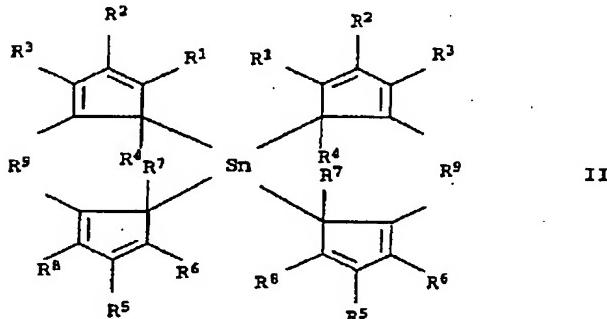
上記R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>フルオロアルキル基、C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>フルオロアリール基、C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>アリール基、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルコキシ基、C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>アルケニル基、C<sub>7</sub> - C<sub>40</sub>アリールアルキル基、C<sub>6</sub> - C<sub>40</sub>アリールアルケニル基ま

たはC<sub>7</sub> - C<sub>40</sub>アルキルアリール基を意味するが、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>またはR<sup>12</sup>とR<sup>14</sup>が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記M<sup>1</sup>が珪素またはゲルマニウムである場合のラセミ性アンサーメタロセン錯体を製造するために、

## 下式I

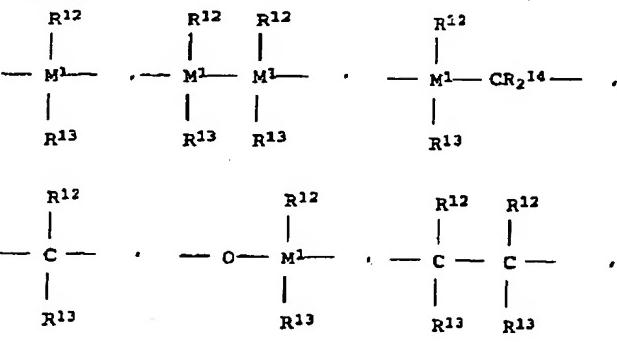
## 【化3】



で表わされ、かつ式中のR<sup>1</sup>からR<sup>6</sup>が水素、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキル、置換基としてC<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキルを持っていてもよい5から7員のシクロアルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>アリールもしくはアリールアルキル、(これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよい)またはS i (R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>を意味し、このR<sup>11</sup>がC<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>アリールまたはC<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>シクロアルキルであり、

式中のR<sup>9</sup>が

## 【化4】



= BR<sup>12</sup>, = AlR<sup>12</sup>, -Ge-, -O-, -S-, = SO,  
= SO<sub>2</sub>, = NR<sup>12</sup>, = CO, = PR<sup>12</sup> 又は = P(O)R<sup>12</sup>

を意味し、

上記R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>フルオロアルキル基、C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>フルオロアリール基、C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>アリール基、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルコキシ基、C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>アルケニル基、C<sub>7</sub> - C<sub>40</sub>アリールアルキル基、C<sub>6</sub> - C<sub>40</sub>アリールアルケニル基またはC<sub>7</sub> - C<sub>40</sub>アルキルアリール基を意味するが、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>またはR<sup>12</sup>とR<sup>14</sup>が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記M<sup>1</sup>が珪素またはゲルマニウムである場合の錫化合物

物を、

式 $MX_n$ で表わされ、かつMがチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルを意味し、

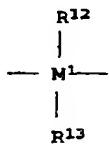
Xが沸素、塩素、臭素、沃素または $-OR^{10}$ を意味し、この $R^{10}$ が $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリール、それぞれアルキル基部分に1から10個の、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリールを意味し、

nが3から5の整数を意味する場合の遷移金属化合物と反応させることを特徴とする上記メタロセン錯体Iの製造方法。

【請求項2】 上記置換基 $R^2$ と $R^6$ が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、5から7員のシクロアルキル（置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキルを持っていてもよい）、 $C_6 - C_{16}$ アリールもしくはアリールアルキルまたは $Si(R^{11})_3$ （この $R^{11}$ は $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルである）を意味することを特徴とする、請求項（1）の方法。

【請求項3】 上記 $R^9$ が

【化5】

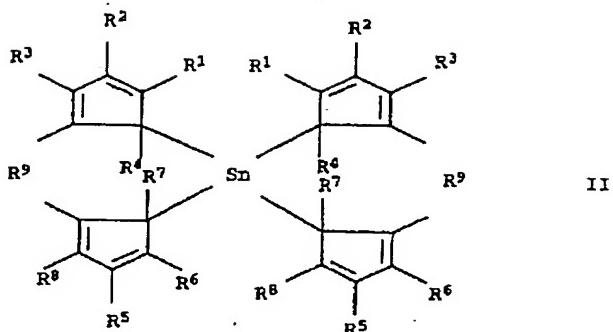


を意味し、これら $R^{12}$ 、 $R^{13}$ が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 - C_{16}$ フルオロアリール基、 $C_6 - C_{16}$ アリール基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基を意味するが、 $R^{12}$ と $R^{13}$ がこれらを結合している炭素原子と共に環を形成してもよく、 $M^1$ が珪素を意味することを特徴とする、請求項（1）または（2）の方法。

【請求項4】 錫化合物IIがラセミ形態であることを特徴とする、請求項（1）から（3）のいずれかの方法。

【請求項5】 下式II

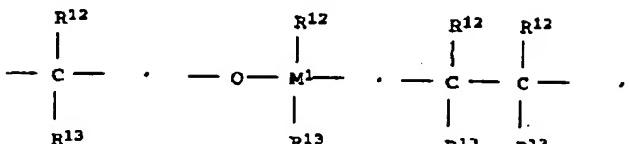
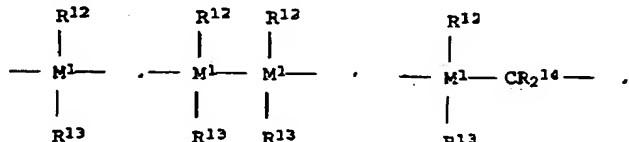
【化6】



で表わされ、かつ式中の $R^1$ から $R^6$ が水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキルを持っていてもよい5から7員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールもしくはアリールアルキル、（これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよい）または $Si(R^{11})_3$ を意味し、この $R^{11}$ が $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルであり、

式中の $R^9$ が

【化7】



$$= BR^{12}, = AlR^{12}, = Ge-, = O-, = S-, = SO, \\ = SO_2, = NR^{12}, = CO, = PR^{12} \text{ 又は } = P(O)R^{12}$$

を意味し、

上記 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 - C_{16}$ フルオロアリール基、 $C_6 - C_{16}$ アリール基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基を意味するが、 $R^{12}$ と $R^{13}$ または $R^{12}$ と $R^{14}$ が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記 $M^1$ が珪素またはゲルマニウムである場合の錫化合物II。

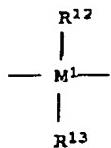
【請求項6】 上記置換基 $R^2$ と $R^6$ が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、5から7員のシクロアルキル（置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキルを持っていてもよい）、 $C_6 - C_{16}$ アリールもしくはアリールアルキルまたは $Si(R^{11})_3$ （この $R^{11}$ は

5

$C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルである)を意味することを特徴とする、請求項(5)の錫化合物II。

【請求項7】 上記 $R^{\circ}$ が

【化8】



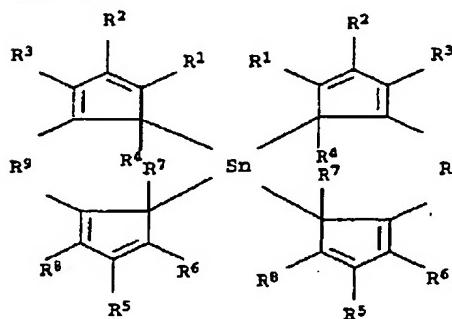
10

を意味し、これら $R^{12}$ 、 $R^{13}$ が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{16}$ フルオロアルキル基、 $C_6 - C_{16}$ フルオロアリール基、 $C_6 - C_{16}$ アリール基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{16}$ アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_6 - C_{40}$ アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基を意味するが、 $R^{12}$ と $R^{13}$ がこれらを結合している炭素原子と共に環を形成してもよく、 $M^1$ が珪素を意味することを特徴とする、請求項(5)または(6)の錫化合物II。

【請求項8】 ラセミ形態であることを特徴とする、請求項(5)から(7)のいずれかの錫化合物。

【請求項9】 下式III

【化9】



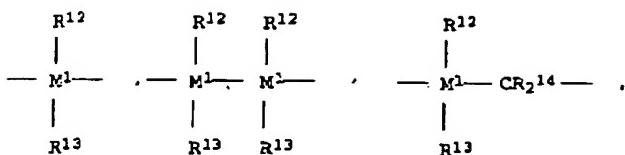
20

III

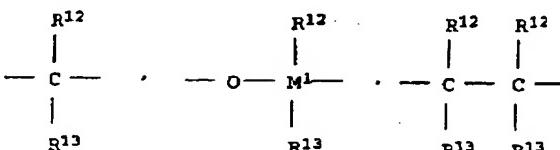
30

で表わされ、かつ式中の $R^1$ から $R^{\circ}$ が水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{16}$ アルキルを持っていてもよい5から7員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールもしくはアリールアルキル、(これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよい) Si( $R^{11}$ )<sub>3</sub>を意味し、この $R^{11}$ が $C_1 - C_{16}$ アルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルであり、式中の $R^{\circ}$ が

【化10】



6



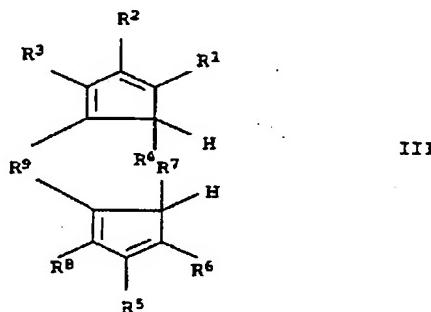
=  $BR^{12}$ , =  $AlR^{12}$ , -Ge-, -O-, -S-, =  $SO$ , =  $SO_2$ , =  $NR^{12}$ , =  $CO$ , =  $PR^{12}$  又は =  $P(O)R^{12}$

を意味し、

上記 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{16}$ フルオロアルキル基、 $C_6 - C_{16}$ フルオロアリール基、 $C_6 - C_{16}$ アリール基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{16}$ アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_6 - C_{40}$ アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基を意味するが、 $R^{12}$ と $R^{13}$ または $R^{12}$ と $R^{14}$ が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記 $M^1$ が珪素またはゲルマニウムである場合の錫化合物を製造するために、下式III

【化11】

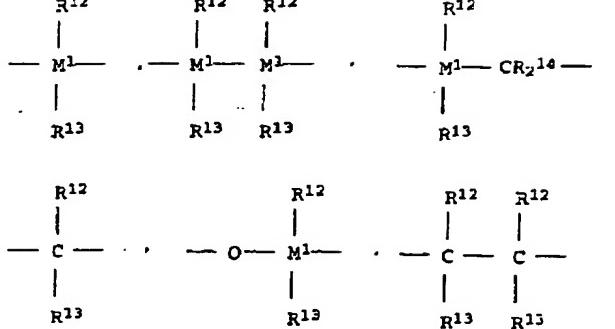


III

30

で表わされ、かつ式中の $R^1$ から $R^{\circ}$ が水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{16}$ アルキルを持っていてもよい5から7員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールもしくはアリールアルキル、(これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよい) またはSi( $R^{11}$ )<sub>3</sub>を意味し、この $R^{11}$ が $C_1 - C_{16}$ アルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルであり、式中の $R^{\circ}$ が

【化12】

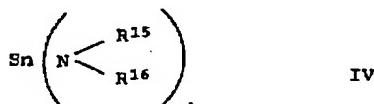


= BR<sup>12</sup>, = AlR<sup>12</sup>, -Ge-, -O-, -S-, = SO,  
= SO<sub>2</sub>, = NR<sup>12</sup>, = CO, = PR<sup>12</sup> 又は = P(O)R<sup>12</sup>

を意味し、

上記R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>フルオロアルキル基、C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>フルオロアリール基、C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>アリール基、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルコキシ基、C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>アルケニル基、C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>アリールアルキル基、C<sub>8</sub>—C<sub>40</sub>アリールアルケニル基またはC<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>アルキルアリール基を意味するが、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>またはR<sup>12</sup>とR<sup>14</sup>が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記M<sup>1</sup>が珪素またはゲルマニウムである場合の、ブリッジされたシクロペンタジエン誘導体を、下式IV  
【化13】



で表わされ、かつ式中のR<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>が相互に同じでも異なってもよく、それぞれC<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>フルオロアルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>フルオロアリール、C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>アリール、C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>アリールアルキルまたはC<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>アルキルアリールを意味する場合の錫テトラアミドと反応させることを特徴とする、錫化合物IIの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【技術分野】本発明はラセミ性の、アンサーメタロセン錯体Iの製造方法、この製造方法の出発材料を成る新規の錯化合物IIおよびこの化合物IIの製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来技術】立体特異性オレフィン重合は別として、エナンチオ選択有機合成反応は、元素周期表V族遷移金属のキラルアンサーメタロセン錯体を使用するという興味ある機会を増大させつつある。ここで言及し得る例としては、プロキラル基体、例えばJ. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 4911-4914におけるR. ウエイマス、P. ピーノの報文に記載されている

プロキラルオレフィン、WO 92/9545公報に記載されているプロキラルケトン、イミン、オキシムのエナンチオ選択水素添加反応が挙げられる。

【0003】さらに他の例として、Angew. Chem. 101 (1989) 1304-1306におけるW. カミンスキーらの報文に記載されているような、エナンチオ選択オリゴマー反応による、またはJ. Chem. Soc. 113 (1991) 6270-6271におけるR. ウエイマス、G. コーテスの報文に記載されているような、エナンチオ選択環化重合反応による光学的活性アルケンの製造も挙げられる。

【0004】上述のメタロセン錯体の用途においては、ラセミ形態の、すなわちメソ化合物を持たないラセミ形のアンサーメタロセン錯体の使用が必要とされる。従来技術によるメタロセン合成で得られるジアステレオマー混合物、すなわち偏左右異性体混合物(ラセミ形およびメソ形)の場合には、まずメソ形が分離、除去されねばならない。メソ形は廃棄されねばならないので、ラセミ性アンサーメタロセン錯体の収率は低い。

【0005】欧州特願公開669340号公報には、有機錫ハロゲン化物を使用して、ブリッジされた立体剛性メタロセン錯体の製造方法が記載されている。しかしながら、この方法では、メタロセン錯体1モルに対して、2モルの割合の錫化合物を必要とし、メタロセン錯体の収率は、依然として不満足なものである。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、この技術分野において解決されるべき課題、すなわち本発明の目的は、実質的に(NMR測定精度)メソ形異性体を含まない、ラセミ性アンサーメタロセン錯体の選択的製造方法、および遷移金属ハロゲン化物に対して少量で反応させることができ、これにより上記錯体を製造し得る錫化合物を見出し、提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】しかるに、上述の課題ないし目的は、請求項(1)の製造方法、同(5)の錫化合物および同(9)の錫化合物製造方法により解決ないし達成され得ることが本発明者らにより見出された。

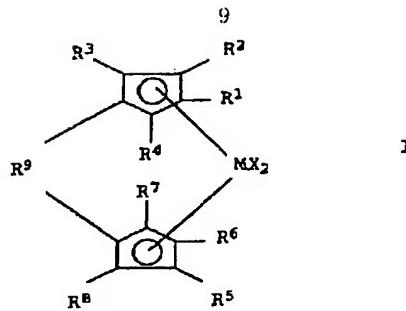
【0008】アンサーメタロセン錯体に関連する、「メソ形」、「ラセミ性(形)」、「エナンチオ選択(反応)」などの語は周知であり、また、例えばラインゴルトらの「オルガノメタリックス」11 (1992) 1869-1876における報文において定義されている。

【0009】なお、本明細書において、「実質的にメソ形異性体を含まない」と称するのは、化合物の少なくとも90%がラセミ体であることを意味する。

【0010】本発明方法により得られるラセミ性アンサーメタロセン錯体は下式Iで表わされる。

#### 【0011】

##### 【化14】



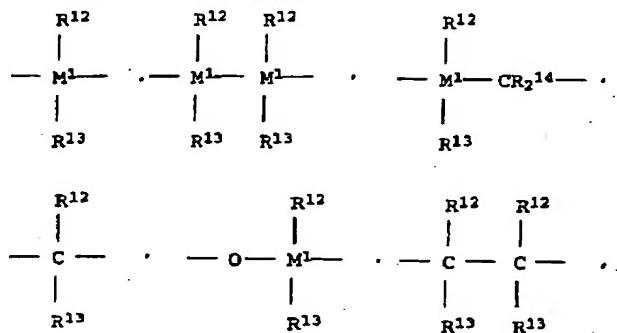
ただし、式中のMは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルを意味し、Xは、弗素、塩素、臭素、沃素、水素、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>アリールまたは—OR<sup>10</sup>を意味し、上記R<sup>10</sup>は、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>アリール、それぞれアルキル基部分に1から10個の、アリール基部\*

10

\* 分に6から20個の炭素原子を有する、アルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオアリールであり、式中のR<sup>1</sup>からR<sup>8</sup>は、水素、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル、5から7員のシクロアルキル（置換基としてC<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキルを持っていてもよい）、C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>アリールもしくはアリールアルキルまたはS i (R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>を意味するが、これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよく、上記R<sup>11</sup>は、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>アリールまたはC<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>シクロアルキルであり、式中のR<sup>9</sup>は、

【0012】

【化15】



= BR<sup>12</sup>, = AIR<sup>12</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO,  
= SO<sub>2</sub>, = NR<sup>12</sup>, = CO, = PR<sup>12</sup> 又は = P(O)R<sup>12</sup>

を意味し、上記R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>フルオロアルキル基、C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>フルオロアリール基、C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>アリール基、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルコキシ基、C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>アルケニル基、C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>アリールアルキル基、C<sub>6</sub>—C<sub>40</sub>アリールアルケニル基またはC<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>アルキルアリール基を意味するが、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>またはR<sup>12</sup>とR<sup>14</sup>が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、上記M<sup>1</sup>は、珪素またはゲルマニウムである。

30

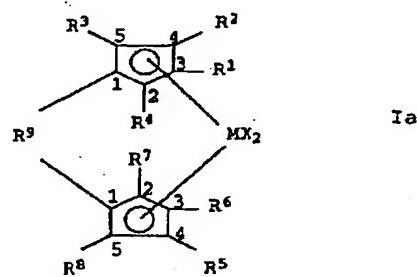
【0013】ことに適当な式Iのアンサーメタロセン錯体は、Mがチタン、ジルコニウムまたはハフニウムを、Xが塩素またはC<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>アルキルを意味し、R<sup>1</sup>からR<sup>8</sup>が、水素、C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>アリールを意味するか、あるいはこれらの隣接する2個の基が、4から15、ことに8から12個の炭素原子を有する環を形成し、M<sup>1</sup>が珪素を意味する場合の錯体Iである。

【0014】式I中の両シクロペンタジエニル環の2一位において置換されている場合、すなわち、式中のR<sup>4</sup>およびR<sup>7</sup>が水素以外、ことにメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、t-ブチルまたはフェニルを意味する場合の、ラセミ性アンサーメタロセン錯体Iが好ましい。

【0015】ことに好ましいのは、両シクロペンタジエニル環の各2—および4—位において置換されている場合、すなわち、式中のR<sup>4</sup>とR<sup>7</sup>およびR<sup>5</sup>とR<sup>8</sup>が、水素以外、ことにメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、t-ブチルまたはフェニルを意味する場合の、ラセミ性アンサーメタロセン錯体Iである。シクロペンタジエニル配位子の環位置番号を念のために下記式Iaに記載する。

【0016】

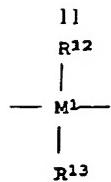
【化16】



また、シリルーブリッジされている場合、すなわち、式I中のR<sup>4</sup>が

【0017】

【化17】



を意味し、これらのR<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>が、相互に同じでも異なつてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>フルオロアルキル基、C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>フルオロアリール基、C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>アリール基、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルコキシ基、C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>アルケニル基、C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>アリールアルキル基、C<sub>8</sub>—C<sub>40</sub>アリールアルケニル基またはC<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>アルキルアリール基を意味するか、あるいはまたR<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>がこれらを結合している炭素原子と共に環を形成してもよく、M<sup>1</sup>が珪素を意味する場合のアンサーメタロセン錯体Ⅰも好ましい。

【0018】ことに好みのプリッジ構造R<sup>9</sup>はジメチルシリルである。

【0019】ことに適当なアンサーメタロセン錯体の具体例を以下に掲記する。



ルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-エチル-4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-プロピル-4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-ブチル-4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-i-ブロピル-4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-t-ブチル-4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-トリメチルシリル-4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-フェニル-4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-エチル-4-ナフチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-ブチル-4-ナフチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-i-ブロピル-4-ナフチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-t-ブチル-4-ナフチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4-エチル-1-シクロペンタジエニル）チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4-エチル-1-シクロペンタジエニル）チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4-i-ブロピル-1-シクロペンタジエニル）チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4-t-ブチル-1-シクロペンタジエニル）チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4-トリメチルシリル-1-シクロペンタジエニル）チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4-フェニル-1-シクロペンタジエニル）チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-エチル-4-メチル-1-シクロペンタジエニル）チタンジクロリド、ジメチルシランジイルビス









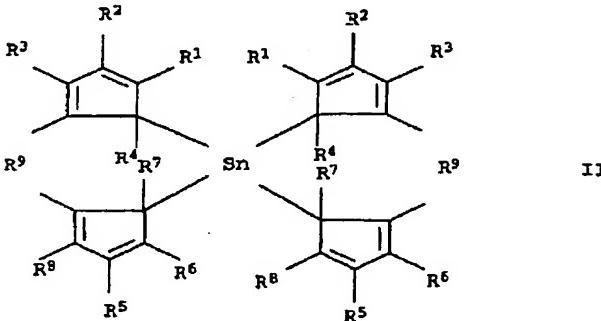
チルシリル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロー-1-インデニル) ハフニウムジクロリドジメチルシランジイルビス (2-フェニル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロー-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル-4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブロピル-4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-イ-ブロピル-4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリル-4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニル-4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 6-ジ-i-ブロピル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル-4, 6-ジ-i-ブロピル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブロピル-4, 6-ジ-i-ブロピル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4, 6-ジ-i-ブロピル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i-ブロピル-4, 6-ジ-i-ブロピル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチル-4, 6-ジ-i-ブロピル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリル-4, 6-ジ-i-ブロピル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブロピル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i-ブロピル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、および上記と同様のフェニルシリレンでブリッジされた錯体。  
40

ンジイルビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル-4-フェニル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブロピル-4-フェニル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4-フェニル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i-ブロピル-4-フェニル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチル-4-フェニル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリル-4-フェニル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニル-4-フェニル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブロピル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-i-ブロピル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-t-ブチル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、および上記と同様のフェニルシリレンでブリッジされた錯体。

【0021】本発明による新規の出発化合物は下式 I により表わされる錯化合物である。

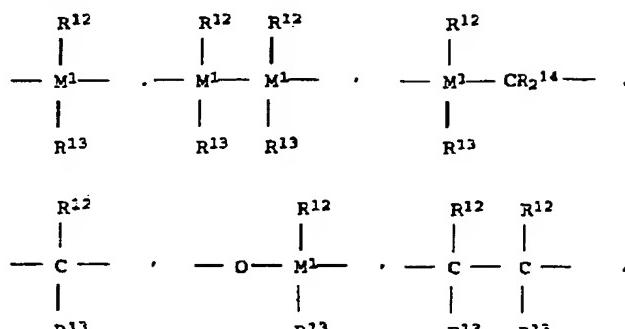
【0022】

【化18】



ただし、式中のR<sup>1</sup>からR<sup>8</sup>は、水素、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、5から7員のシクロアルキル（置換基としてC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルを持っていてもよい）、C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>アリールもしくはアリールアルキルまたはS i (R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>を意味するが、これらの隣接する2個の基が合体して炭素

原子数4から15の環式基を形成してもよく、上記R<sup>11</sup>は、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>アリールまたはC<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>シクロアルキルであり、式中のR<sup>s</sup>は、\*



$$\begin{aligned} &= \text{BR}^{12}, = \text{AlR}^{12}, -\text{Ge}-, -\text{O}-, -\text{S}-, = \text{SO}, = \text{SO}_2, \\ &= \text{NR}^{12}, = \text{CO}, = \text{PR}^{12} \text{ 又は } = \text{P(O)R}^{12} \end{aligned}$$

を意味し、上記R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は、相互に同じでも異なるてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>フルオロアルキル基、C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>フルオロアリール基、C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>アリール基、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルコキシ基、C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>アルケニル基、C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>アリールアルキル基、C<sub>8</sub>—C<sub>40</sub>アリールアルケニル基またはC<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>アルキラリール基を意味するが、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>またはR<sup>12</sup>とR<sup>14</sup>が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、上記M<sup>1</sup>は、珪素またはゲルマニウムである。

【0024】この錫化合物Ⅰはラセミ形であるのが好ましい。ことに好ましいのは、相互に同じでも異なるてもよいR<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>がそれぞれC<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル、5から7員のシクロアルキル（置換基としてC<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキルを持つてもよい）、C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>アリールもしくはアリールアルキルまたはS<sub>i</sub>(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>（このR<sup>11</sup>はC<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>アリールまたはC<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>シクロアルキルである）を意味する場合の錫化合物Ⅰである。

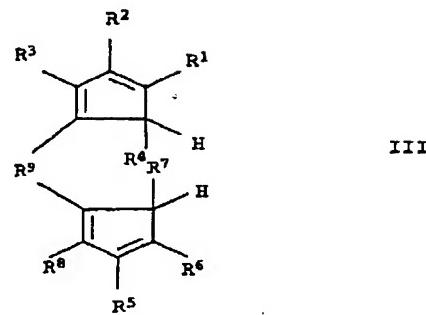
【0025】極めて好ましいのは、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup>が水素を意味し、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>が相互に同じであって、共にメチル、エチル、n-ブロピル、ことにt-ブチルを意味する場合の錫化合物Ⅰである。

【0026】本発明によるこの新規錫化合物は、一般的

に、下式Ⅲ】

【0027】

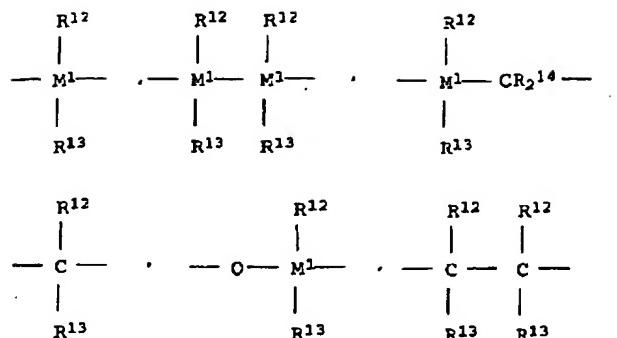
【化20】



で表わされ、かつ式中のR<sup>1</sup>からR<sup>8</sup>が水素、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル、5から7員のシクロアルキル（置換基としてC<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキルを持つてもよい）、C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>アリールもしくはアリールアルキルまたはS<sub>i</sub>(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>を意味するが、これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよく、上記R<sup>11</sup>がC<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>16</sub>アリールまたはC<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>シクロアルキルであり、式中のR<sup>s</sup>が

【0028】

【化21】

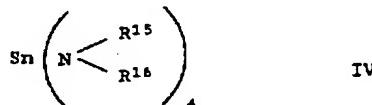


= BR<sup>12</sup>, = AlR<sup>12</sup>, -Ge-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>,  
= NR<sup>12</sup>, = CO, = PR<sup>12</sup> 又は = P(O)R<sup>12</sup>

を意味し、上記R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>フルオロアルキル基、C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>フルオロアリール基、C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>アリール基、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルコキシ基、C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>アルケニル基、C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>アリールアルキル基またはC<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>アルキルアリール基を意味するが、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>またはR<sup>12</sup>とR<sup>14</sup>が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、上記M<sup>1</sup>が珪素またはゲルマニウムである場合の、シクロペンタジエン誘導体IIIを、下式IV

【0029】

【化22】



で表わされ、かつ式中のR<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>が、相互に同じでも異なるってもよく、それぞれC<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>フルオロアルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>フルオロアリール、C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>アリール、C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>アリールアルキルまたはC<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>アルキルアリールを意味する場合の錫テトラアミドと反応させることにより得られる。

【0030】この反応は、通常、有機溶媒、ことにジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル中において、-78から100°C、ことに0から60°Cの温度で行なわれる。化合物IIIの錫テトラアミドIVに対するモル割合は、通常3:1から1:3、ことに2:1である。

【0031】実質的にメソ形を含まないラセミ性アンサーメタロセンIの合成は、一般的に上述した錫化合物IIを、金属、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、ことにジルコニウムのハロゲン化物、例えば弗化物、臭化物、沃化物、ことに塩化物と反応させることにより行なわれるが、ことに適当な方法においては、金属ハロゲン化物、ことに塩化物は、有機溶媒、ことに芳香族もしくは脂肪族炭化水素、また

20

はエーテル、例えはトルエン、ヘプタンまたはテトラヒドロフラン中に懸濁させ、これに、錫化合物IIを、ことに上記溶媒に溶解させて、-78から+150°C、ことに0から100°Cで添加する。遷移金属ハロゲン化物対化合物IIのモル割合は、3:1から1:3、好ましくは2:1から1:2、ことに2:1である。

【0032】本発明方法により「実質的にメソ形を含まない」ラセミ性アンサーメタロセン錯体Iが得られる。メソ形、ラセミ形の分析は、<sup>1</sup>H-および/<sup>13</sup>C-NMRにより分光学的に行なわれた。

【0033】本発明方法により得られるラセミ性アンサーメタロセンIは、ことにオレフィン重合における触媒として、または触媒組成物の組成成分として使用され得る。

【0034】

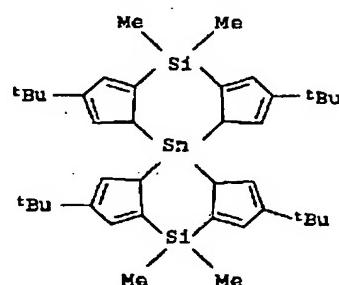
【実施例】

実施例1

r a c - 4, 4' - スピロビス(8-シラ-4-スタンナ-インダセン)の合成方法

【0035】

【化23】



1. 0 ml の Sn(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (6ミリモル) を 50 ml のエーテルに溶解させ、このテトラキス(ジメチルアミノ)錫エーテル溶液を、3. 3 g のジメチルビス(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)シラン (11ミリモル) と、100 ml のエーテルから成る溶液中に、30分間にわたって滴下、添加した。攪拌の間に溶液は黄金色を呈し、反応混合物からジメチルアミンが放散した。反応混合物の攪拌を1夜継続し、次いで、室温において減圧下に溶媒量を80 ml 減少させた。さら

50

に、テトラキス(ジメチルアミノ)錫がNMR分光学分析によりもはや認められなくなるまで、攪拌を継続した。次いで、溶媒を完全に除去し、残渣をペンタンと混合した。*r a c*-4, 4'-スピロビス(8-シラ-4-ースタンナーインダセン)から成る淡黄色沈殿物が形成された。この沈殿物を溶液から濾別し、少量の冷ペンタンで洗浄した。この溶液の蒸散処理により、さらに晶出\*

表(実施例1)スピロ化合物のデータ

H-NMR: CDCl <sub>3</sub> , 内標準: CHCl <sub>3</sub> (7.24 ppm), 298 K, 600 MHz			
化学シフト δ (ppm)	多重度	H原子数	帰属
7.04	s	4	環 H(1), sp <sup>2</sup> , <sup>1</sup> H-Sn カップリング定数 : 17 Hz
6.12	s	4	環 H(3), sp <sup>2</sup> , <sup>1</sup> H-Sn カップリング定数 : 9 Hz
3.50	s	4	環 H(3a), sp <sup>3</sup> , <sup>1</sup> B-Sn カップリング定数 : 103 Hz
1.23	s	4	CMe <sub>3</sub>
0.37	s	12	CH <sub>3</sub> -Si

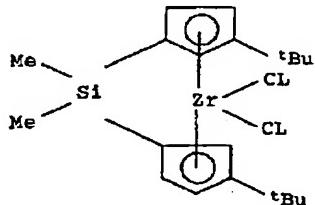
<sup>13</sup> C-NMR: CDCl <sub>3</sub> , 内標準: CDCl <sub>3</sub> (77 ppm), 298 K, 150 MHz			
化学シフト δ (ppm)	CH原子数	帰属	
154.2	4	環 C(2), sp <sup>2</sup>	
145.2	4	環 C(7a), sp <sup>2</sup>	
137.4	4	環 C(1), sp <sup>2</sup>	
126.6	4	環 C(3), sp <sup>2</sup>	
58.9	4	帰属 C(3a), sp <sup>3</sup> <sup>1</sup> J(Sn- <sup>13</sup> C) カップリング定数: 90 Hz	
32.1	4	CMe <sub>3</sub>	
31.0	12	CMe <sub>3</sub>	
-2.2	4	Si-CH <sub>3</sub>	

## 実施例2

*r a c*-ジメチルシランジイルビス(3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドの製造方法

【0038】

【化24】



0.4 g の ZrCl<sub>4</sub> (1.72 ミリモル) を 200 mL のトルエンに溶解させ、これに、攪拌しながら、25~40

\*0 mL のトルエン中、0.62 g の *r a c*-4, 4'-スピロビス(8-シラ-4-ースタンナーインダセン) (0.86 ミリモル) の溶液を滴下、添加した。この濃

30 黄色溶液を 1 夜攪拌し、次いで減圧下に溶媒を除去し、これに代えてペンタン 200 mL を添加した。この溶液から存在するすべての不溶解残渣を濾別し、溶媒を再び室温で蒸散除去した。これと同時に、形成された四塩化錫を除去して、純粋な *r a c*-ジルコノセンが得られた。

【0039】分子量 (C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>Ci<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Zr) 460.7 g/mol

收量 0.64 g (1.39 ミリモル)、(ZrCl<sub>4</sub> に対して 80%)。

フロントページの続き

(72) 発明者 ハンス-ヘルベルト、プリンツィンガー  
スイス、8274、テゲルスヴィレン、ウンテ  
ルドルフシュトラーセ、17

(72) 発明者 フランク、シャバー  
ドイツ、78462、コンスタンツ、グリーゼ  
クシュトラーセ、23